

# **INSPECTION METHOD FOR SHORT CIRCUIT OF SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF SECONDARY BATTERY CONTAINING THE INSPECTION METHOD**

**Patent number:** JP2000028690  
**Publication date:** 2000-01-28  
**Inventor:** MACHINO HIROSHI; HASHIMOTO KIICHI;  
SOGA IWAO  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEMICALS CORP  
**Classification:**  
- **international:** G01R31/36; H01M10/40; H01M10/48  
- **european:**  
**Application number:** JP19980213522 19980713  
**Priority number(s):**

## **Abstract of JP2000028690**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an inspection method, for the short circuit of a secondary battery, which can be applied to a battery element functioning as a battery by providing electrodes and an electrolyte which is simple, in which the working efficiency of an inspection is high and whose reliability is high.

**SOLUTION:** A method inspects for the short circuit across electrodes of a secondary battery, in which a positive electrode and a negative electrode are provided and in which an electrolyte coupled to both electrodes in terms of ions is provided, A current is supplied across the electrodes of the secondary battery prior to its initial charging operation. A change with the passage of time of a voltage across both electrodes is measured, while the current is being supplied and/or after both electrodes are opened. Thereby, the existence of a short circuit is inspected. In addition, the existence of the short circuit can be decided by the rise in the speed of the voltage, while the current is being supplied or by the fall speed of the voltage after both electrodes are opened.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PARTIAL TRANSLATION OF JP 2000-28690 A

Publication Date: January 28, 2000

Title of the Invention: METHOD FOR INSPECTING SHORT CIRCUIT OF  
SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING  
SECONDARY BATTERY INCLUDING THE INSPECTION METHOD

Patent Application Number: 10-213522

Filing Date: July 13, 1998

Inventors: Hiroshi MACHINO et al.

Applicant: MITSUBISHI CHEMICALS CORP

Claims

[Claim 1] A method for inspecting a short circuit of a secondary battery including a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte that ionically bonds the electrodes, the short circuit occurring between the electrodes, comprising:

applying a current between the electrodes of the secondary battery before an initial charge; and measuring a change over time of a voltage between the electrodes during the current application and/or after opening, thereby inspecting a presence or absence of a short circuit.

[Claim 2] The inspection method according to claim 1, wherein the presence or absence of the short circuit is determined according to a rate of increase and/or an increasing curve of the voltage during the current application.

[Claim 3] The inspection method according to claim 1, wherein the presence or absence of the short circuit is determined according to a rate of decrease and/or a decreasing curve of the voltage after opening.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-28690  
(P2000-28690A)

(43) 公開日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
G 0 1 R 31/36		G 0 1 R 31/36	A 2 G 0 1 6
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 2 9
10/48		10/48	P 5 H 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-213522	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成10年7月13日 (1998.7.13)	(72) 発明者	町野 洋 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	橋本 喜一 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	100097928 弁理士 岡田 数彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池の短絡検査方法および当該検査方法を包含する二次電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】電極および電解質を備えて電池として機能する電池素子に対して適用でき、簡単に検査の作業能率が高く、しかも、信頼性が高い、二次電池の短絡検査方法を提供する。

【解決手段】正極および負極とそれらをイオン的に結合する電解質とを備えた二次電池の電極間の短絡を検査する方法であって、初回充電前の二次電池の電極間に電流を通電し、通電中および／または開放した後の電極間の電圧の経時変化を測定することにより短絡の有無を検査する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極および負極とそれらをイオンの結合する電解質とを備えた二次電池の電極間の短絡を検査する方法であって、初回充電前の二次電池の電極間に電流を通電し、通電中および／または開放した後の電極間の電圧の経時変化を測定することにより短絡の有無を検査することを特徴とする二次電池の短絡検査方法。

【請求項 2】 通電中の電圧の上昇速度および／または上昇曲線によって短絡の有無を判定する請求項 1 に記載の検査方法。

【請求項 3】 開放後の電圧の下降速度および／または下降曲線によって短絡の有無を判定する請求項 1 に記載の検査方法。

【請求項 4】 前記電池がゲル状電解質または固体電解質を使用したリチウム二次電池である請求項 1～3 の何れかに記載の検査方法。

【請求項 5】 前記電池が正極、電解質層、負極を平板的に積層した構造を持つ請求項 1～4 の何れかに記載の検査方法。

【請求項 6】 正極、電解質層、負極から成る電池素子が複数枚積層された構造を有する二次電池において、上記の電池素子の短絡検査を行った後に電池素子の積層を行う請求項 1～5 の何れかに記載の検査方法。

【請求項 7】 正極および負極を形成する電極形成工程、当該工程で得られた電極間に電解質層を形成する電解質層形成工程、当該工程で得られた電池素子をケースに収納するパッケージング工程とから主として構成される二次電池の製造方法であって、前記の電解質層形成工程以降において、初回充電前の二次電池の電極間に電流を通電し、通電中および／または開放した後の電極間の電圧の経時変化を測定することにより短絡検査を行う検査工程を設けたことを特徴とする二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池の短絡検査方法および当該検査方法を包含する二次電池の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型 VTR 装置、オーディオ機器、携帯型コンピュータ、携帯電話など様々な機器の小型化かつ軽量化が進んでおり、これら機器の電源としての電池に対する高性能化要請が高まっている。特に、機器本体の小型化に対応するため、電池の小型化と容量の同時確保、すなわち、高エネルギー密度化が要求され、特に、充電により繰り返し使用できる二次電池に対する期待は高い。斯かる状況下、リチウム二次電池は、高エネルギー密度の実現が可能であり、更に、高電圧であることから、開発が盛んに行われている。

【0003】リチウム電池の電解質には、(1) リチウ

ム塩と非水系溶媒から成る非水系電解液、(2) ポリマーに非水系電解液を含有させたゲル状電解質、(3) 固体状電解質が知られている。

【0004】従来実用化されているリチウム二次電池は、正負の薄い電極板と電極板同士を相互に隔離するセパレータとを渦巻き状に巻いた筒形の構造を有する。そして、電極板としては、銅箔、アルミニウム箔などの導体箔にリチウム化合物などの電極活物質を被着させたものが使用されている。この様な二次電池の組み立ては次の様に行われる。

【0005】まず、リールに夫々巻回されている正負の電極板と 2 枚のセパレータとをリールから巻き戻しつつ、巻き取り機によりセパレータ、負電極板、セパレータ、正電極板の順序で渦巻き状に積層し、正負の電極板にそれぞれ正極リード及び負極リードを電気的に接合し、円筒形の電池素子を形成する。次いで、電池素子について短絡検査を施し、合格品のみ次の工程に送って缶詰めし、電解液を注入して電池とする。

【0006】上記の様に、リチウム二次電池の短絡検査は、電解液を注入する前の半完成品の電池素子に対し、直流導通試験、交流導通試験、高電圧絶縁試験などを行う方法であり、目的によって使い分けられている。

【0007】ところで、電池やその製造工程の構成によっては、電解液の注入などにより、電解質を備え、すなわち、電池として機能する電池素子になった段階で短絡検査を行う必要が生じる場合もある。特に、ゲル状電解質や固体電解質を備えたリチウム二次電池では、電解質に流動性がないため、注液による電解質供給工程は困難であり、正極および負極が対向させられた段階で既に電解質が具備させられている様な工程を採用する場合が多い。

【0008】ところが、上記の様な場合、電池として機能する電池素子になった段階で短絡検査を行うことになるが、上記の従来の短絡検査方法では対応できない。何故ならば、直流導通試験による手法では、既に電解液が注入され電池として機能する電池素子に対しては、観測された導通が短絡によるものなのか、充電過程によるものなのか区別できない。交流導通試験においても、観測された導通が短絡によるものなのか、電解質を伝導したものなのか区別できない。高電圧絶縁試験は、機能している電池に対して高電圧を印加することになり、電池を破壊する可能性すらあるため利用できない。

【0009】勿論、電池として既に機能する電池素子になっていることから、充電すること自体により、不良品を検出しようとすることは可能である。しかしながら、初期充電は通常 1 日以上かけて行うのが普通であり、更に、短絡の程度によってはかなり充電が進んだ段階でようやく異常挙動が現れることがある。従って、充電途上における異常挙動から不良を判定する方法は、生産効率が極めて低い。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、電極および電解質を備えて電池として機能する電池素子に対して適用でき、簡単に検査の作業能率が高く、しかも、信頼性が高い、二次電池の短絡検査方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記の検査方法を包含する二次電池の製造方法を提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1の要旨は、正極および負極とそれらをイオンの結合する電解質とを備えた二次電池の電極間の短絡を検査する方法であって、初回充電前の二次電池の電極間に電流を通电し、通電中および／または開放した後の電極間の電圧の経時変化を測定することにより短絡の有無を検査することを特徴とする二次電池の短絡検査方法に存する。

【0012】そして、本発明の第2の要旨は、正極および負極を形成する電極形成工程、当該工程で得られた電極間に電解質層を形成する電解質層形成工程、当該工程で得られた電池素子をケースに収納するパッケージング工程とから主として構成される二次電池の製造方法であって、前記の電解質層形成工程以降において、初回充電前の二次電池の電極間に電流を通电し、通電中および／または開放した後の電極間の電圧の経時変化を測定することにより短絡検査を行う検査工程を設けたことを特徴とする二次電池の製造方法に存する。

## 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を添付図面に基づき詳細に説明する。先ず、本発明の短絡検査方法について説明する。図1(a)は、本発明の短絡検査方法が適用される電池素子の一例の側面説明図、図1(b)は、図1(a)に示す電池素子の上面説明図、図2は、本発明の短絡検査方法で使用される短絡検査装置の一例の模式的説明図、図3は、短絡検査における電圧の時間変化を使用した短絡判定法の一例の説明図、図4は、短絡検査における電圧の時間変化を使用した短絡判定法の一例の説明図である。図5(a)は、本発明の製造方法で得られた積層型二次電池の一例の一部断面側面説明図、図5(b)は、図5(a)に示す積層型二次電池の一例(ケース蓋を開放した状態)の平面説明図である。

【0014】本発明の短絡検査方法は、図1(a)及び(b)に例示する様に、正極(1)及び負極(2)とそれらをイオンの結合する電解質(3)とを備えた二次電池に対して適用される。図1に例示した二次電池の場合、電解質(3)は、ゲル状電解質または固体状電解質で構成されているが、本発明の短絡検査方法は、電池として機能し得る状態になされている限り、正負の電極板の間にセパレータを配置した構造体を缶詰めした後に電解液を注入して構成される二次電池にも適用し得る。

【0015】上記の様な二次電池の具体例としては、リ

チウム二次電池、ニッケル・カドミウム二次電池、ニッケル・水素二次電池などが挙げられる。そして、リチウム二次電池における短絡は発火の危険性を伴うため、その短絡検査は安全上においても重要である。なお、図1中の符号(4)は正極(1)に接続された正極端子、符号(5)は負極(2)に接続された負極端子を表す。

【0016】本発明において、短絡検査の対象は、上記の様に電池として機能し得る状態となった初回充電前の二次電池である。初回充電前の組立品は、電池に至る前の電池素子(半製品)であるが、本発明においては、便宜上、これらの半製品を含めて二次電池と称する。

【0017】すなわち、本発明において、検査の対象となる二次電池は、正極および負極とそれらをイオンの結合する電解質とを備えた電池素子がケースに収納された完成品の他、ケースに収納する前の電池素子自体などであっても構わない。従って、本発明で言う二次電池には、単一の正極および負極とそれらをイオンの結合する電解質との組合せから成り且つ電池機能を備えている電池素子、一つの電池素子をケースに収納した二次電池、複数枚の電池素子を積層してケースに収納した二次電池などが含まれる。

【0018】本発明の短絡検査方法は、初回充電前の二次電池の電極間に電流を通电し、通電中および／または開放した後の電極間の電圧の経時変化を測定することにより成る。すなわち、電極間が短絡していない場合は、通電により電圧が上昇または下降し、解放後に若干復元する。電極間が短絡している場合は、通電された電流の一部が短絡部分を通過するため、電圧の変化速度が遅くなる。短絡の程度が大きい場合は、電圧が一定値から変化しなくなる。また、電極を開放した後は、短絡部を通じて放電するため、電圧が時間とともに最初の値へ復元していく。これらの変化は、電圧が十分に低いことから、充電前の二次電池を近似的にコンデンサーCとして扱い、短絡部を短絡抵抗Rとみなし、CRの並列回路を想定することによって解釈できる。

【0019】本発明の短絡検査方法は、上記の事実に基づき完成されたものであり、測定した電圧の経時変化に基づき電極間での短絡の有無を判定する方法である。通電中の電圧はそれに伴う二次電池の電圧変化として測定され、通電を停止して解放した後の電圧は電池の開電圧の経時変化として測定される。通電中の電圧の経時変化は、同一の電圧計によって連続的または断続的に測定することが出来るが、連続的に測定することが好ましい。開電圧の経時変化は、同一の電圧計によって連続的または断続的に測定することが出来るが、一定時間間隔をおいた2回の測定によれば生産性が高められる。また、異なる電圧計によって一定時間間隔をおいて測定してもよい。この場合は、被測定電池が測定器の端子を占有する時間を短縮できるため生産性が更に高められる。

【0020】通電の方向は、充電または放電の何れの方

向でもよいが、充電方向が好ましい。通電の制御は、電圧によるものであっても、電流によるものであってもよい。定電流によって予め定められた電圧になるまで通電する方法は、制御が容易であることから特に好ましい。通電される電流量は、通常 $C/10 \sim C/10000$ 、好ましくは $C/100 \sim C/1000$ である。電流量を高くする程に測定が早くなるが、測定値が不安定になり易く電流の制御が必要となることがある。予め定められた電圧は、リチウム二次電池の場合、通常1mVから1V、好ましくは3~100mV、更に好ましくは5~50mVである。電圧が高過ぎる場合は測定に時間がかかると共に充電前の電池に余分な電圧を加えることとなり好ましくない。電圧が低過ぎる場合は測定精度が低下する。検査終了後、必要に応じ、電極間を外部で短絡するか、逆向きに通電させることにより、電池から残留電圧を取り除いてもよい。

【0021】本発明の短絡検査方法においては、例えば、電極間の電圧を測定する装置であって、いわゆる電圧計と称される既知の測定装置を使用することが出来る。電圧測定には充電装置や他の検査装置に付随した電圧測定機能を使用することも出来る。更に、電極間に通電する装置であって、いわゆる電流源と称される既知の電流供給装置が使用できる。通電中の電圧上昇速度および/または上昇曲線によって短絡の有無を判定する場合は、上記の2個の装置を組み合わせ使用して使用する。また、同一装置内に上記の2個の装置の機能を有する装置を使用してもよい。簡便には充電装置を使用することも出来る。開放した後の電圧の下降速度および/または下降曲線によって短絡の有無が判定する場合も同様の装置を使用することが出来る。また、電圧測定装置1、2を生産ライン上に配置し、装置1において電圧を測定した後、装置2において再度電圧を測定し、被測定電池が装置1から装置2まで搬送される時間における電圧の経時変化を測定してもよい。

【0022】図2に示す短絡検査装置(30)は、電極間の電圧を測定する測定として電圧測定装置(21)を使用している。そして、電池の正極端子(4)と電気的に接触できるようにされた正極測定端子(8)及び

(9)と、電池の負極端子(5)と電気的に接触できるようにされた負極測定端子(10)及び(11)と、正極端子(4)及び負極端子(5)を夫々押圧する端子押さえ(6)及び(7)とを備えている。正極測定端子

(8)及び負極測定端子(11)は、それぞれ、リード線(12)及び(15)によって電圧測定装置(21)の装置側端子(16)及び(19)に接続されている。

図2に示す短絡検査装置(30)は、更に、通電試験装置(22)を備え、通電試験装置(22)の装置側端子

(17)及び(18)が夫々リレーを介して正極測定端子(8)及び(9)又は負極測定端子(10)及び(11)に接続できる様になっている。測定の形態によって

は、ケーブル(24)及び(25)によって接続された、通電、電圧測定を制御する制御器(23)が設けられる。

【0023】以上の構成により、通電試験装置(22)によって被測定電池に通電し、電圧測定装置(21)の装置側端子(16)及び(19)間の電圧を測定することにより、電池の電圧を測定することが出来る。電圧の測定精度を上げるため、被測定電池を含めた測定部は定温に保たれていることが好ましい。

【0024】本発明の短絡検査方法は、上記の様な短絡検査装置(30)を使用し、次のステップ1~5に示す要領で行うことが出来る。

【0025】(ステップ1)正極端子(4)を端子押さえ(6)上に、負極端子(5)を端子押さえ(7)上に夫々位置決めし、短絡検査装置(30)に配置し、更に、端子押さえ(6)及び(7)を作動させて各端子を測定端子に接触させる。

【0026】(ステップ2)まず、リレー(1)及び(2)を開き、通電試験装置(22)の装置側端子(17)及び(18)間を通じて導通試験を行う。導通があれば正極測定端子(8)及び(9)と正極端子(4)の接触は問題ないと判定される。次いで、リレー(1)及び(2)を閉じ、リレー(3)及び(4)を開き、通電試験装置(22)の装置側端子(17)及び(18)間を通じて導通試験を行う。導通があれば負極測定端子(10)及び(11)と負極端子(5)の接触は問題ないと判定される。次いで、リレー(3)及び(4)を閉じる。端子の接触に問題があれば、ステップ1に戻って、端子の再接触を行う。

【0027】(ステップ3)まず、電圧測定装置(21)の装置側端子(16)及び(19)間の電圧を測定し、電圧測定値1とする。次いで、リレー(2)及び(3)を開き、通電試験装置(22)を10秒間作動させる。次いで、リレー(2)及び(3)を閉じ、電圧測定装置(21)の装置側端子(16)及び(19)間の電圧を測定し電圧測定値2とする。

【0028】(ステップ4)電圧測定値1と電圧測定値2の差が規定値以下の場合は、電池に異常があると見なし、検査した電池素子を不良品として排除する。

【0029】(ステップ5)電圧の測定値が規定範囲内の場合は、検査した電池素子を合格品として次工程に送り、複数枚の電池素子の積層などを行う。

【0030】電圧の測定は、端子の接触具合による影響を受け難いため、ステップ2を省略し、検査の高速化や設備の簡略化を図ってもよい。

【0031】本発明の短絡検査方法は、上記のステップ3及び4を次のステップ3-1及び4-1に置換することが出来る。

【0032】(ステップ3-1)まず、リレー(2)及び(3)を閉じ、通電試験装置(22)を最大で10秒

間作動させる。通電中、電圧測定装置(21)の装置側端子(16)及び(19)間の電圧を連続的に観察し、電圧の測定値が電圧測定値3になった段階で通電を停止し、リレー(2)及び(3)を開いて電極を開放する。次いで、解放後、電圧測定装置(21)の装置側端子(16)及び(19)間の電圧を連続的に一定時間測定し電圧曲線1とする。

#### 【0033】(ステップ4-1)

電圧曲線1を指数関数： $V = A \times \exp(-t/T)$ で近似し、緩和時間Tを算出する。ここで、Vは測定された電圧、Aは定数、tは測定時間である。緩和時間Tが一定値以下の場合には電池に異常があると見なし、検査した電池素子を不良品として排除する。

【0034】上記の電圧測定による短絡の判定は具体的には次の様に行うことが出来る。

【0035】(図3に示す短絡判定手法) 図3中、曲線(a)は短絡していない場合、(b)は軽度に短絡している場合、(c)は重度に短絡している場合を示す。これらの曲線は、次の様にして求められたデータに基づいて作成されたものである。すなわち、前述の通電試験装置(22)を使用して電極間電圧が30mVになるまで通電試験を行い、一方、実際の充電によって短絡の有無およびその程度を確認し、短絡していない場合は電圧の上昇速度が速く、軽度に短絡している場合は電圧の上昇速度が遅く、重度に短絡している場合は電圧の上昇が一定値で停止し30mVに達しないという結果を得た。従って、図3に示す短絡判定手法に示す様に、本発明においては、通電中の電圧の上昇速度および/または上昇曲線によって短絡の有無を判定することが出来る。例えば、図3に示す様に、電圧V1に到達する時間がt1以内、または、時間t2における電圧の値がV2以上などの基準を満たす電池を正常と判定することが出来る。

【0036】(図4に示す短絡判定手法) 図4中、曲線(a)は短絡していない場合、(b)は軽度に短絡している場合、(c)は重度に短絡している場合を示す。これらの曲線は、次の様にして求められたデータに基づいて作成されたものである。すなわち、前述の通電試験装置(22)を使用して一定電流を通電し、電極間電圧が30mVに達した後に通電を停止して電極間電圧の時間変化を測定し、一方、実際の充電によって短絡の有無およびその程度を確認し、短絡していない場合は電圧の下降速度が遅く、短絡の程度によって電圧の下降速度が速くなるという結果を得た。従って、図4に示す短絡判定手法に示す様に、本発明においては、開放後の電圧の下降速度および/または下降曲線によって短絡の有無を判定することが出来る。例えば、図4に示す様に、時間t3における電圧の値がV4以上、時間t3における電圧と開放直後の電圧V3の比が一定値以上、曲線の初期の傾きが一定値以上などの基準を満たす電池を正常と判定することが出来る。

【0037】ところで、リチウム二次電池の場合、完全に短絡していなくても、少しでも絶縁性が損なわれていると、そこからデンドライトが発生して短絡が進行する。従って、リチウム二次電池において、上記の様に短絡の程度を把握するし得ることは重要なことである。

【0038】次に、本発明に係る二次電池の製造方法について説明する。本発明の製造方法は、正極および負極を形成する電極形成工程、当該工程で得られた電極間に電解質層を形成する電解質層形成工程、当該工程で得られた電池素子をケースに収納するパッケージング工程とから主として構成される。そして、前記の電解質層形成工程以降において、初回充電前の二次電池の電極間に電流を通電し、通電中および/または開放した後の電極間の電圧の経時変化を測定することにより短絡検査を行う検査工程を設けたことを特徴とする。

【0039】本発明の製造方法の特徴は、上記の検査工程に存し、当該検査は、前述の通り、正極および負極が対向させられた段階で既に電解質が具備させられている様な製造工程を採用する二次電池に好適に適用し得る。従って、本発明の製造方法は、電解質がゲル状電解質または固体状電解質で構成されている二次電池の製造に好適に適用される。

【0040】そして、電解質がゲル状電解質または固体状電解質で構成されている二次電池は何れも公知であるため、以下の説明においては、代表例としてゲル状電解質を使用したリチウム二次電池、例えば、正極および/または負極が集電体上に設けられたリチウムイオンの吸蔵放出可能な活物質含有層と当該層内に形成されるイオン移動相とから構成され、当該イオン移動相と上記の電解質層とがゲル状電解質で構成されて成るリチウム二次電池を使用する。なお、上記の何れか一方の電極(通常は負極)は、リチウム箔などの金属自体で構成することも出来る。

【0041】<電極形成工程>正極および/または負極は、例えば、集電体上に設けられたリチウムイオンの吸蔵放出可能な活物質含有層と当該層内に形成されるイオン移動相とから構成される。斯かる電極は、空隙を有する正極活物質層および/または空隙を有する負極活物質層を集電体上に形成し、活物質層表面にゲル状電解質形成用の電解液を塗布して空隙中に含浸させた後にゲル状電解質を形成する工程によって形成することが出来る。ここに、ゲル状電解質とは、主として電解液とゲル化ポリマーから成り、電解液が高分子のネットワーク中に保持され、全体としての流動性が著しく低下した物質である。斯かるゲル状電解質の場合、イオン伝導性などの特性は通常の電解液に近い特性を示すが、流動性や揮発性などは著しく抑制されて安全性が高められる。

【0042】そして、上記の空隙を有する正極活物質層および/または空隙を有する負極活物質層は、活物質、バインダー及び溶剤を含有する電極用塗料を集電体上に

塗布して乾燥することにより形成することが出来る。また、ゲル状電解質は、(1)冷却によってゲル化可能なポリマーが含有された電解液を加温状態で使用して常温までポリマーを冷却する方法、または、(2)モノマーが含有された電解液を使用してモノマーを重合させる方法により、形成することが出来る。

【0043】集電体としては、通常、アルミ箔や銅箔などの金属箔が使用され、その厚さは適宜選択されるが、通常1~50 $\mu$ m、好ましくは1~30 $\mu$ mである。

【0044】無機化合物から成る正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、Fe、Co、Ni、Mn等が使用される。正極活物質に使用される無機化合物の具体例としては、MnO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>5</sub>O<sub>13</sub>、TiO<sub>2</sub>等の遷移金属酸化物、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム等のリチウムと遷移金属との複合酸化物、TiS<sub>2</sub>、FeS、MoS<sub>2</sub>等の遷移金属硫化物が挙げられる。有機化合物から成る正極活物質としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、N-フルオロピリジニウム塩などが挙げられる。正極活物質の粒径は、通常1~30 $\mu$ m、好ましくは1~10 $\mu$ mとされる。

【0045】負極活物質としては、グラファイトやコークス等の炭素系活物質が挙げられる。また、負極活物質としては、ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の酸化物や硫酸塩、金属リチウム、Li-Al、Li-Bi-Cd、Li-Sn-Cd等のリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコン等も使用できる。負極活物質の粒径は、通常1~50 $\mu$ m、好ましくは15~30 $\mu$ mとされる。

【0046】バインダーとしては、シリケートやガラスの様な無機化合物や各種の樹脂が挙げられる。バインダー用樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリー1、1-ジメチルエチレン等のアルカン系ポリマー、ポリブタジエン、ポリイソブレン等の不飽和系ポリマー、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドン等の環を有するポリマー、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド等のアクリル系ポリマー、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニド等のCN基含有ポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン含有ポリマー、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。これらの樹脂の分子量は、通常10000~3000、000、好ま

しくは100000~1000000とされる。

【0047】電極中には、必要に応じ、導電材料、補強材などの各種の機能を発現する添加剤を含有させることが出来る。導電材料としては、活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限されないが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末、各種金属のファイバーや箔などが挙げられる。また、電池の安定性や寿命を高めるため、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、1,6-Dioxaspiro[4,4]nonane-2,7-dione、12-クラウン-4-エーテル等が使用できる。更に、補強材として、各種の無機および有機の球状、板状、棒状、繊維状などのフィラーが使用できる。

【0048】電極用塗料の調製において、活物質100重量部に対するバインダーの配合量は、通常0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部とされる。使用する溶剤の一例としては、N-メチルピロリドンが挙げられる。また、電極用塗料の調製には、ボールミル、サン

ドミル、二軸混練機などが使用される。

【0049】電解液は、主として、リチウム塩と溶媒から成る。リチウム塩としては、LiPF<sub>6</sub>又はLiClO<sub>4</sub>が好適である。溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の非環状カーボネート類から選ばれた1種または2種以上の混合液が好適である。電解液中のリチウム塩の濃度は、通常0.5~2.5mol/Lとされる。

【0050】電解液には、電池の安定性、性能、寿命を高めるため、例えば、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、1,6-Dioxaspiro[4,4]nonane-2,7-dione、12-クラウン-4-エーテル等の添加剤を加えてもよい。

【0051】ゲル状電解質を形成するゲル化ポリマーの分子量は、通常10000~5000000、好ましくは100000~1000000の範囲とされる。

【0052】ゲル状電解質の形成に使用するゲル化可能なポリマーの具体例としては、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドン等の環を有するポリマー、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド等のアクリル誘導体系ポリマー、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニド等のCN基含有ポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン含有ポリマ



一が挙げられる。

【0053】ゲル状電解質の形成に使用するモノマーとしては、反応性不飽和基含有モノマーが好適に使用され、その具体例としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N、Nジエチルアミノエチルアクリレート、N、Nジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アリルアクリレート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

【0054】上記のモノマーの重合方法としては、熱、紫外線、電子線などによる方法が挙げられるが、生産性の観点から紫外線による方法が好ましい。この場合、反応を効果的に進行させるため、電解液に紫外線に反応する重合開始剤を配合することも出来る。紫外線重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンジル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ピアセチル、ベンゾイルパーオキシド等が挙げられる。一方、熱重合においては、反応制御のため、重合開始剤を使用することが出来る。熱重合開始剤としては、1、1-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス[4,4-ジ(ターシャリブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン]、1,1-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)-シクロヘキサン、ターシャリブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサノネート、ターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノネート、ジベンゾイルパーオキシド等が挙げられる。

【0055】ゲル状電解質中の高分子の比率は、通常0.1~80重量%、好ましくは1~50重量%である。溶媒に対するポリマーの割合は、通常0.1~50重量%、好ましくは1~30重量%とされる。

【0056】<電解質層形成工程>電解質層は、前記のゲル状電解質形成用の電解液をゲル化することにより得られる。そして、電極間における電解質層の形成は、

(1) 前記の(A)工程において、空隙を有する活物質層表面にゲル状電解質形成用の電解液を塗布する際、空隙中に含浸させると共にゲル状電解質層を形成するのに十分な量存在させた後にゲル化を行い、次いで、電極上

に形成された電解質層を介して正極と負極とを積層する方法、または、(2)電極間に前記の(A)工程とは別個に形成したゲル状電解質シートを挟み込む方法によって行うことが出来る。特に、上記(1)の方法は、正極および負極の少なくとも一方のゲル状電解質と電解質層を構成するゲル状電解質の少なくとも一部とが連続しているという特徴を有する。正極および/または負極のゲル状電解質と連続する電解質層を構成するゲル状電解質の厚さは、通常1~100 $\mu$ m、好ましくは5~50 $\mu$ mとされる。正極と電解質層と負極とは平板的に積層されのが好ましい。

【0057】<パッケージング工程>ケースとしては、柔軟性、屈曲性、可撓性を有する形状可変性のケースが好適に使用される。その材質としては、プラスチック、高分子フィルム、金属フィルム、ゴム、薄い金属板などが挙げられる。ケースの具体例としては、ビニール袋の様な高分子フィルムから成る袋、高分子フィルムから成る真空包装用袋もしくは真空パック、金属箔と高分子フィルムのラミネート素材から成る真空包装用袋もしくは真空パック、プラスチックで形成された缶、または、プラスチック板で快んで周囲を溶着、接着、はめ込み等で固定したケース等が挙げられる。

【0058】<検査工程>短絡有無の検査は、前述の通り、初回充電前の二次電池の電極間に電流を通電し、通電中および/または開放した後の電極間の電圧の経時変化を測定することによって行われる。そして、正極および負極とそれらをイオンの結合する電解質とを備えた二次電池に対して適用され、従って、検査工程は、前記の電解質層形成工程以降、すなわち、ケースに電池素子を収納するパッケージング工程の前または後に行われる。

【0059】ところで、前記の各工程は次の環境下に行われる。すなわち、電極形成工程の前半工程(空隙を有する活物質層を集電体上に形成する工程)は、電解液を含んでなく、後の乾燥工程によって水分除去が行われたため、水分管理の必要がなく、通常の雰囲気下で行うことが出来る。そして、その他の工程は、除湿管理された室内(ドライルーム)にて行う。

【0060】従って、パッケージング工程の前に検査工程を行う場合、当該検査工程はドライルームにて行われる。そして、この場合、検査工程において、短絡無しと判断された合格品と短絡有りと判断された不合格品との仕分けが行われ、合格品のみがパッケージング工程に供給される。従って、不合格品を早期に製造工程から排除できる利点が生じ生産性が向上する。特に、正極、電解質層、負極から成る電池素子が複数枚積層された構造を有する二次電池の場合は、電池素子の検査工程を行った後に、積層およびパッケージング工程を行って二次電池を形成するのが好ましい。

【0061】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。使用した原料は、予め次の様な前処理を施した。すなわち、粉体は240℃で24時間真空乾燥し、樹脂およびリチウム塩は110℃で4時間乾燥し、モノマーはモレキュラーシーブにて脱水処理した。また、電解液としてはリチウム電池用に予め脱水された電解液を使用した。なお、以下の諸例中、「部」とあるのは「重量部」を意味する。

#### 【0062】実施例1

<電極用塗料の調製>以下に示す組成に従って8時間ボールミルで混練・分散処理し、正極用塗料と負極用塗料を調製した。

#### 【0063】

##### 【表1】（正極用塗料組成）

##### （電解液組成）

プロピレンカーボネート（PC）（電解液）	： 40.8部
エチレンカーボネート（EC）（電解液）	： 40.8部
LiClO <sub>4</sub> （支持電解質）	： 10.4部
ポリアクリロニトリル（分子量150,000）	： 8.0部

【0067】<電極形成工程および電解質層形成工程> 先ず、ドクターブレードにより、厚さ20μmのアルミ箔上に膜厚が100μmになる様に正極用塗料を塗布して乾燥し、空隙を有する正極活物質層が形成されたシートを得た。その後、カレンダー処理し、最終的な層厚を約80μmとした。上記と同様に、厚さ20μmの銅箔上に膜厚が100μmになる様に負極用塗料を塗布して乾燥し、空隙を有する負極活物質層を形成されたシートを得た。その後、カレンダー処理し、最終的な層厚を約70μmとした。ここまでの工程は、全て通常の環境下で行った。その後、塗膜の再乾燥を120℃で行った後、所定の形状に打ち抜いた。

【0068】次いで、ドクターブレードにより、上記の各シート上に90℃に加温した電解液を塗布して含浸させた。その際、通常より大きくブレードギャップを設定することにより、空隙が充填される分量より過剰な量を塗布し、表面に電解液を存在させた。その後、0℃に冷却し、含浸させた電解液および表面に存在する電解液をゲル化し、活物質層内の空隙と電解質層に連続したゲル状電解質を形成し、正極および負極を得た。

【0069】<検査工程>次いで、電解質層側を内側にして正極および負極を積層し、正極、電解質層、負極から成る電池素子となし、当該電池素子について短絡の有無の検査を次の要領で行った。すなわち、図1（a）及び（b）に示す様に、正極および負極に正極端子（4）及び負極端子（5）を夫々接続し、図2に示す短絡検査装置（30）にセットし、初回充電前の二次電池の電極間に電流を通電し、通電中の電極間の電圧の経時変化を測定し、図3に示す短絡判定手法に従い、短絡無しの場合品と短絡有りの不合格品とに仕分けした。

* LiCoO <sub>2</sub> （活物質）	： 90.0部
アセチレンブラック（導電材）	： 5.0部
ポリフッ化ビニリデン（バインダー）	： 5.0部
Nメチルピロリドン（溶剤）	： 100.0部

#### 【0064】

##### 【表2】（負極用塗料組成）

グラファイト（活物質）	： 90.0部
ポリフッ化ビニリデン（バインダー）	： 10.0部
Nメチルピロリドン（溶剤）	： 150.0部

10 【0065】<電解液の調製>電解液の調製に使用した原料は次の通りである。そして、以下に示す組成に従って110℃で溶解し、均一な電解液を調製した。

#### 【0066】

##### 【表3】

\*

【0070】<パッケージング工程>次いで、上記の合格品の電池素子3個を同極同士が重なる様に積層し、各正極端子および各負極端子にそれぞれ集合正極端子および集合負極端子を取り付けた後、蓋付真空パックに封入し、積層型リチウム二次電池を作成した（図5参照）。

#### 【0071】

【発明の効果】本発明によれば、電池として機能する電池素子に対して適用でき、簡単に検査の作業能率が高く、しかも、信頼性が高い、二次電池の短絡検査方法が提供される。その結果、本発明によれば、特に、（1）ゲル状電解質や固体電解質を使用した二次電池、（2）正極および負極とそれらをイオン的に結合する電解質とを備えた電池素子が積層された構造を有する二次電池に対し、検査の効率が高められ、生産性および収率が向上する。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】（a）は本発明の短絡検査方法が適用される電池素子の一例の側面説明図、（b）は（a）に示す電池素子の上面説明図である。

【図2】短絡検査装置の一例の模式的説明図

【図3】短絡検査における電圧の時間変化を使用した短絡判定法の一例の説明図

【図4】短絡検査における電圧の時間変化を使用した短絡判定法の他の一例の説明図

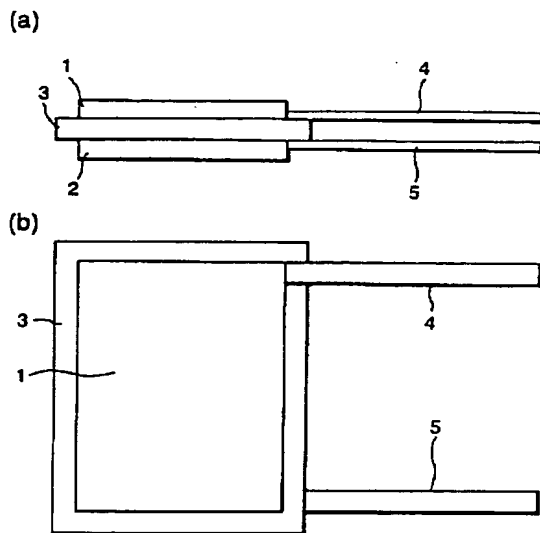
【図5】（a）は本発明の製造方法で得られた積層型二次電池の一例の一部断面側面説明図、（b）は（a）に示す積層型二次電池の一例（ケース蓋を開放した状態）の平面説明図である。

50 【符号の説明】

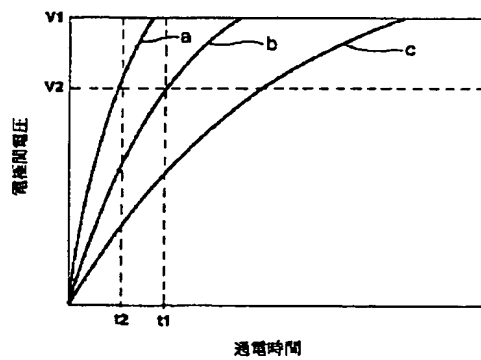
15

- 1: 正極  
 2: 負極  
 3: 電解質層  
 4: 正極端子  
 5: 負極端子  
 6、7: 端子押さえ  
 8、9、10、11: 測定端子  
 12、13、14、15: リード線  
 16、17、18、19: 装置側端子  
 21: 電圧測定装置  
 22: 通電試験装置

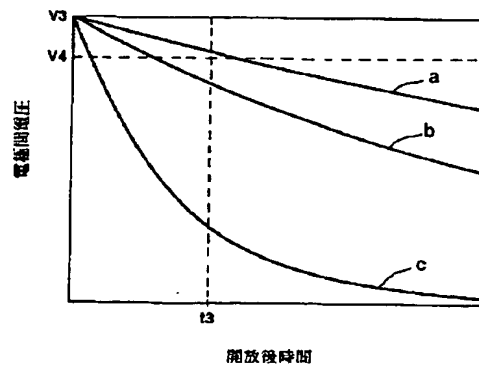
【図1】



【図3】



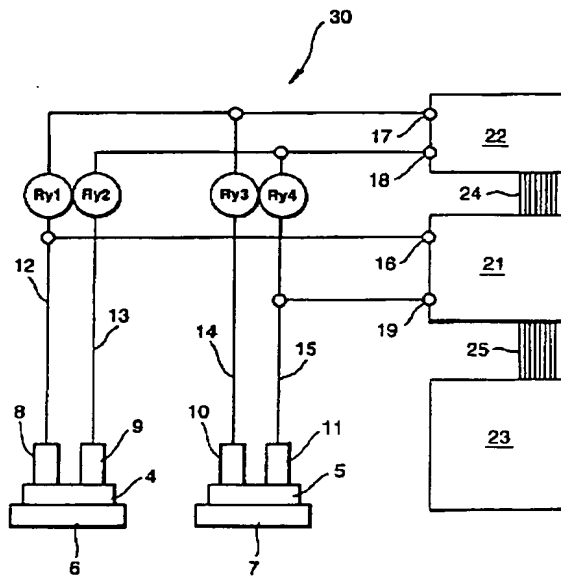
【図4】



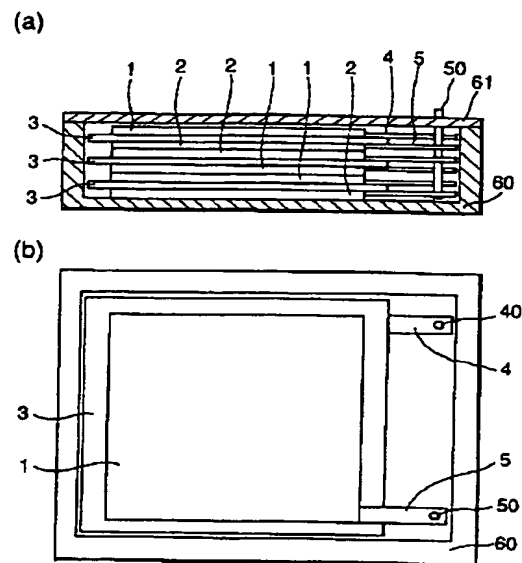
16

- \* 23: 制御器  
 24、25: ケーブル  
 30: 短絡試験装置  
 40: 集合正極端子  
 50: 集合負極端子  
 60: ケース  
 61: ケース蓋  
 Ry1: リレー1  
 Ry2: リレー2  
 10 Ry3: リレー3  
 \* Ry4: リレー4

【図2】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 曾我 巖  
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 2G016 CB05 CB33 CC07  
 5H029 AJ14 AK02 AK03 AK05 AK16  
 AL01 AL02 AL06 AL07 AL12  
 AM00 AM02 AM03 AM05 AM07  
 AM12 AM16 CJ16 EJ11 EJ12  
 HJ18  
 5H030 AA06 AS18 AS20 BB18 FF43